云 南 植 物 研 究 8（4）：483—488，1986
Atca Botaniac Yunnanica

七种云南地衣植物的化学成分

孙汉董　林中文　沈晓羽 钮芳娣　周　灿*

（中国科学院昆明植物研究所）

摘要　本文报道分属于三个科的七种云南产地衣植物的化学成分。这些植物是亚洲树发（*Alectoria asiatica* DR.)、沟树发（*Alectoria sulcata* Nyl.)、长茎松萝（*Usnea longissima* Ach.)、胡子松萝（*Usnea comosa*（Ach.）Röhl.)、林石蕊（*Cladonia arbuscula*（Rabh.）Rabh.）、砖孢发（*Oropogon loxensis*（Fèe.） Th. Fr.）和卷梢雪花衣（*Anaptychia boryi*（Fèe.）Mass.）。根据光谱数据测定，其化学成分为：松萝酸（Usnic acid）（1），维任西酸（Virensic acid）（2），赤星衣酸乙酯(Ethyl haematommate)（3），瑞藏酸（Rhizonic acid）（4），赤星衣酸（Haematommic acid）（5），扁枝衣酸乙酯（Ethyl evernínate)（6），黑茶渍素（Atranorin）（7）和泽屋萜(Zeorin)（8）。上述资料，对开发利用这些植物资源提供了科学依据。

关键词　地衣植物；化学成分；香料；药物

地衣是真菌和藻类共生的植物。自古以来，已为人们广为利用。除了少数可供食用外，很多地衣植物可用来制取香料、染料、化学试剂和抗生素。民间还用来作为防腐剂，在医药上有着广泛的用途。云南有丰富的地衣植物资源，为了逐步开发利用这一植物资源，我们对云南产地衣植物开展了一系列研究。下面报告七种地衣植物化学成分的研究结果。

结果与讨论

1.亚洲树发（*Alectoria asiatica* DR.）

亚洲树发为松萝科树发属植物。研究样品于1982年11月采自云南省中甸县五凤山，海拔3300—3400公尺，常附生于云杉、刺叶高山栎和落羽松的茎和枝条上。取263克样品，用95％乙醇回流二次，合并提取液，回收溶剂得浸膏状物约15克。经硅胶柱分离，从氯仿和氯仿-丙酮（8：2）洗脱部分中得一黄色结晶，经乙酸乙酯重结晶得mp 204—205°C的黄色针晶，得率1.23％（按原料计）。经各项光谱数据测定和与松萝酸（Usnic

本文于1986年3月8日收到。

* 贵阳中医学院八五届毕业生

acid)（1）的标准品测混合熔点不下降，故确定该化合物为松萝酸（1）。

松萝酸(1)：黄色针晶，mp 204—205°C，$C_{18}H_{16}O_7$（M^+344）；IRν_{max}(KBr) cm^{-1}：3300—2500（游离酚—OH，缔合—OH和CH吸收），1690（α，β-不饱和酮），1640—1610（—$COCH_3$，芳环），1540（芳环），1284（—$COCH_3$）；^1H NMR（C_5D_5N）δ：7.89—7.44（3H，br.s，3×OH，重水交换消失），6.21（1H，s，Ar—H），2.69（3H，s，—$COCH_3$），2.64（3H，s，Ar—$COCH_3$），2.33（3H，s，Ar—CH_3）；MS（EI，70ev）m/z：344（M^+），329（M^+—CH_3），311（M^+—CH_3—H_2O），260，245，233（基峰），232，217，215，204，189，185，161，147，128，115，105，103，93，91，85，83，77，69，67，65，55，53，51，47。

民间用亚洲树发主治肾虚体弱，有利水消肿，收敛止汗等作用[1]。从化学成分分析结果看来，上述作用可能与富含松萝酸有关。

2.沟树发（*Alectoria sulcata* Nyl.）

研究样品于1983年6月采自云南省丽江县龙山一带，海拔2700公尺。附生于杜鹃树枝上。取237克样品，用95%乙醇回流二次，合并提取液，浓缩得6克沉淀物，沉淀物以乙醇重结晶，得4.4克黄色针晶Ⅰ。滤液和母液合并，用硅胶柱分离，从石油醚-二氯甲烷（9：1）洗脱部分得300毫克白色绒毛状针晶Ⅱ；从石油醚-二氯甲烷（1：1）洗脱部分得1.15克白色粒状结晶Ⅲ；从石油醚-二氯甲烷（2：8）洗脱部分得300毫克黄色针晶Ⅳ；从二氯甲烷洗脱部分得1.1克浅黄色针晶Ⅰ。上述结晶Ⅰ—Ⅳ，经各项光

谱数据测定，晶Ⅰ为维任西酸(Virensic acid)（2），晶Ⅱ为赤星衣酸乙酯（Ethyl haematommate)（3），晶Ⅲ为瑞藏酸(Rhizonic acid)（4），晶Ⅳ为赤星衣酸（Haematommic acid（5）。

维任西酸（2）：土黄色针晶(乙醇结晶)，mp 241—244°C，$C_{18}H_{14}O_8$（M^+358）；IRν_{max}（KBr）cm^{-1}：3400—2600（游离酚—OH，缔合酚—OH和CH吸收），1740（—CO，—CHO），1660（—COOH），1630，1560（芳环），1280—1250（Ar—O—Ar，$—CO_2H$）；^1H NMR（C_5D_5N）δ：11.86(3H，s，2×OH和1×CO_2H，重水交换消失)，10.91（1H，s，—CHO），6.75（1H，s，Ar—H），2.89，2.55和2.41（各3H，s，3×$Ar—CH_3$）；MS（EI，70ev）m/z：358(M^+)，340（$M^+—H_2O$），325（$M^+—H_2O—CH_3$），314（$M^+—CO_2$），312（$M^+—H_2O—CO$），299，285，272，258，257，256，245，230，217，201，190，179，177，170。

赤星衣酸乙酯（3）：白色绒毛状结晶，mp 114—115°C，$C_{11}H_{12}O_5$（M^+224）；IRν_{max}(KBr)cm^{-1}：3000—2600（游离和缔合酚—OH，CH吸收），1660，1635，1258（—CHO，$—COOC_2H_5$），1610，1565（芳环）；^1H NMR（C_5D_5N）δ：10.51（1H，s，—CHO），6.39（1H，s，Ar-H），4.32（2H，q，J=7Hz，$—COOC\text{-}\mathbf{H}_2CH_3$），2.37（3H，s，$Ar—CH_3$），1.25（3H，t，J=7Hz，$—COOCH_2\mathbf{CH_3}$）；MS（EI，70ev）m/z：244（$M^+$），196（$M^+—CO$），179，178（$M^+—CO—H_2O$），177，168，151，150（基峰），149，以上光谱数据与Ethyl haematommate[2]完全一致，测混合熔点亦不下降。

瑞藏酸（4）：白色粒状结晶，mp 147-148°C，$C_{10}H_{12}O_4$（M^+196）；IRν_{max}(KBr)cm^{-1}：3400（—OH），3100—2930（缔合OH和CH吸收），1640—1622（$—CO_2H$），1605，1500（芳环），1160，1110（$—OCH_3$）；^1H NMR（C_5D_5N）δ：12.54（1H，br. s，—OH，重水交换消失），6.62（1H，s，Ar—H），3.77（3H，s，$—OCH_3$），2.49，2.46（各3H，s，2×$Ar—CH_3$）；MS（EI，70ev）m/z：196（M^+），178（$M^+—H_2O$），165（$M^+—OCH_3$），164（$M_3—CH_3OH$），136（164—CO，基峰，135，121，108，107，91，83，80，79，77。

赤星衣酸（5）：黄色结晶，mp 117—118°C，$C_9H_8O_5$（M^+196）；IRν_{max}(KBr)cm^{-1}：3350—3070（游离和缔合—OH），1645（—COOH），1605，1518（芳环），1273，1205（$Ar—OCH_3$）；^1H NMR（C_5D_5N）δ：10.69（1H，s，—CHO），6.42（1H，s，Ar—H），2.12（3H，s，$Ar—CH_3$）；MS（EI，70ev）m/z：178（$M^+—H_2O$），167（$M^+—CHO$），153，152，151（$M^+—COOH$，基峰），134，123，106，95，83，78，77。

由于沟树发含有一定量的，具有特征苔青香的赤星衣酸乙酯（3）和瑞藏酸（4）等香气成分，因此该种资源作为生产树苔浸膏一类地衣香料产品的原料是有价值的。

3.长茎松萝（*Usnea longissima* Ach.）

长茎松萝为松萝科松萝属植物。研究样品于1982年11月采自云南省中甸县五凤山。该种大量附生于云杉和白花杜鹃的茎和枝条上。取435克样品，用95%乙醇回流二次，合并提取液，浓缩、放置，析出大量黄色结晶，经乙酸乙酯重结晶，得11.5克黄色针晶

Ⅰ。母液浓缩后，用硅胶柱分离，从氯仿洗脱部分得31.5毫克白色针晶Ⅱ。经各项光谱数据的测定，确认黄色晶Ⅰ为松萝酸（1），白色针晶Ⅱ为扁枝衣酸乙酯（Ethyl evernінate）（6）。

扁枝衣酸乙酯（6）：白色针晶，mp 68.5—69.5°C，$C_{11}H_{14}O_4$（M^+210）；$IR\nu_{max}$（KBr）cm^{-1}：2970，2930，2850（中，缔合—OH，CH吸收），1640，1260（强，$—CO_2C_2H_5$）1610，1580（芳环），1160，1040（$—OCH_3$）；^1H NMR（$C_5D_5—N$）δ：12.32（1H，br.s，—OH，重水交换消失），6.64，6.46（各1H，d，J=2.4Hz，2×Ar—H），4.28（2H，q，J=7Hz，$—CO_2CH_2CH_3$），3.68（3H，s，$—OCH_3$），2.46（3H，s，$Ar—CH_3$），1.21（3H，t，J=7Hz，$—CO_2CH_2CH_3$）；MS（EI，20ev）m/z：210（M^+），165（$M^+—CO_2H$），164（$M^+—CH_3CH_2OH$基峰），136（164—CO），121（136—CH_3）。

以上结果表明：长茎松萝虽然含有著名地衣香料橡苔中的主香成分——扁枝衣酸乙酯（6），但是，由于含量太低，用来提取香料是没有价值的；然而，作为植物抗生素——松萝酸（1）的含量却高达2.6%（按原料计）左右。因此，长茎松萝是一种用来提制松萝酸的好原料。

4.胡子松萝（*Usnea comosa*（Ach.）Rohl.）

研究样品于1982年11月采自云南中甸县五凤山，常附生于落羽松和云南松的茎上。取500克样品，用95%乙醇回流二次，浓缩后放置，析出黄色结晶，用乙酸乙酯重结晶，得12.5克黄色针晶Ⅰ。母液用硅胶柱分离，从氯仿洗脱部分得300毫克白色细针晶Ⅱ（乙酸乙酯中重结晶）和102毫克土黄色针晶Ⅲ。经各项光谱数据测定，晶Ⅰ为松萝酸（1）；晶Ⅱ待定；晶Ⅲ为一新的缩酚酮化合物，结构研究另报。由其成分看来，胡子松萝仍然是生产松萝酸的好原料。

5.林石蕊（*Cladonia arbuscula*（Rabh.）Rabh.）

林石蕊为石蕊科石蕊属植物。在滇西北海拔3300公尺左右的杜鹃林下的腐殖土上广泛分布。民间用于治疗头晕目眩、高血压等症。研究样品于1983年6月采自云南中甸县小中甸地区。取495克样品，用95%乙醇回流二次，浓缩得33克浸膏状物。然后依次用石油醚、乙酸乙酯、丙酮、乙醇处理和硅胶柱分离，得到三个结晶，经TLC检查和光谱测定，晶Ⅰ（2.62克，得率0.053%）为松萝酸（1），晶Ⅱ为赤星衣酸乙酯（3），晶Ⅲ与从胡子松萝中分离到的晶Ⅲ相同，为一新的缩酚酮化合物，结构研究另报。以上结果表明：林石蕊仍不失为用作提制松萝酸的原料。

6.砖孢发（*Oropogon loxensis*（Fee.）Th. Fr.）

砖孢发为松萝科植物。常附生于海拔在3000公尺左右的高山杜鹃和杂木林树枝上。研究样品于1983年6月采自云南丽江县龙山。取270克样品，用丙酮回流二次，得30.5克抽提物。然后依次用石油醚、乙酸乙酯、丙酮处理和硅胶柱分离，得到二个结晶。经各项光谱测定，晶Ⅰ为黑茶渍素（Atranorin）（7）1.6克，得率约为0.6%；晶Ⅱ为维任西酸（2），它是砖孢发的主要化学成分，得到7.5克，含量约为2.8%。因此，砖孢发是制取维任西酸（2）和黑茶渍素的好原料。

黑茶渍素（7）：白色针晶，mp 196—198°C，$C_{19}H_{18}O_8$（M^+374）；$IR\nu_{max}$（KBr）cm^{-1}：

3200—2800(缔合酚—OH和CH吸收),1670—1645(—CHO, $—COOCH_3$—CO—O—), 1583（芳环），1270，1280（$—CO_2CH_3$，—C—O—C—）；^{1}H NMR（$CDCl_3$）δ：12.54，12.49，11.94（各1H，s，3×Ar—OH，重水交换消失），10.35（1H，s，—CHO),6.51，6.40（各1H，s，2×Ar—H），3.98（3H，s，$—CO_2CH_3$），2.68，2.54和2.09（各3H，s，3×Ar—CH_3）；MS（EI，70ev）m/z：374（M^+），197，196,180，179，177，165，164（基峰），150，136，135，107。

7.卷梢雪花衣（*Anaptychia boryi*（Fee.）Mass.）

卷梢雪花衣为蜈蚣衣科雪花衣属植物。常附生于海拔2700公尺左右的高山杜鹃枝上。研究样品于1983年6月采自云南丽江县龙山。取137克样品，用丙酮回流二次，回收溶剂得9克抽出物，粗结晶4.5克。抽出物具有浓郁的苔香香气，经硅胶柱分离和用乙酸乙酯，丙酮分部结晶处理，从抽出物和粗结晶中共分得四个结晶。经光谱测定，其主要成分为黑茶渍素（7），重2.1克，得率约为1.5%；具有苔青香的赤星衣酸乙酯（3）和瑞藏酸（4），两成分的含量约为0.45%；另外，还分离鉴定了一五环三萜成分泽屋萜（Zeorin）（8）。

泽屋萜（8）：从粗结晶柱层析的石油醚-乙醚（6：4）洗脱部分残留物中，经丙酮结晶处理,得白色粒状结晶。mp 224—227°C，$C_{30}H_{52}O_2$(M^+444)；IRν_{max}(KBr) cm^{-1}：3270（强，—OH)，2930，2900，2850，2835，1460,1420；^{1}H NMR(C_5D_5N) δ：4.24（1H，m，6β—H），1.58，1.37，1.26，1.09，1.01和0.95（各3H，s，6×CH_3），1.41（6H，s，2×CH_3）；MS（EI，70ev）m/z：444（M^+），426（M^+—H_2O），411（M^+—H_2O—CH_3），393，385，383，368，365，357，353，207，191，190，189（基峰),175，163，161，149。以上数据与文献值一致[3]。

以上分析表明，卷梢雪花衣是一种有开发前途的苔青香型地衣香料的原料。

各化合物熔点用Kofler显微测熔仪测定，未经校正。红外光谱用岛津IR-450型分光光度计测定；^{1}H NMR用Brueker WH-90型波谱仪测定；质谱用Finnigan-4510型仪测定。

致谢：本文研究植物标本承中国科学院微生物研究所魏江春先生，南京师范大学吴继农先生鉴定；全部光谱数据由本所物理分析仪器组测定。

参 考 文 献

〔1〕 吴金陵，1981：秦岭药用地衣。药学学报，16（3）；161—167。
〔2〕 孙汉董，林中文，丁靖凯，娄加凤，1983：两种新的地衣香料——中国橡苔Ⅰ号和中国橡苔Ⅱ号，云南植物研究，5（3），310。
〔3〕 S. Huneck, 1968: Lichen Substances, Vol. 1. Progress in Phytochemistry, 267, London.

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF SEVEN SPECIES OF LICHEN PLANTS IN YUNNAN

Sun Handong, Lin Zhongwen, Shen Xiaoyu, Niu Fangdi and Zhou Chan

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract Yunnan Province is very rich in Lichen plant resources, of which many kinds can be provided for the exploitation and utilization in food, vegetable, perfume, medicine, and dyestuff, etc.

In their studies on the exploitation and utilization of Lichen plants, the authors examined the constituents of seven species of Lichen plants. The names of these plants and the isolated chemical constituents are as follows:

1. *Alectoria asiatica* DR. …Usnic acid (1).

2. *Alectoria sulcata* Nyl.…Virensic acid (2), Ethyl haematommate (3), Rhizonic acid (4) and Haematommic acid (5).

3. *Usnea longissima* Ach.…Usnic acid (1) and Ethyl everninate (6)

4. *Usnea comosa* (Ach.) Röhl…Usnic acid (1) and other two new compounds. Their structures will be published elsewhere.

5. *Cladonia arbuscula* (Rabh) ….Usnic acid (1), Ethyl haematommate (3) and a new depsidone. The structure will be published elsewhere.

6. *Oropogon loxensis* (Fée) Th. Fr….Atranorin (7) and Virensic acid (2).

7. *Anaptychia boryi* (Fée) Mass…Atranorin (7), Ethyl haematommate (3), Rhizonic acid (4) and Zeorin (8).

Based on the above analysized data, *Alectoria sulcate* and *Anaptychia boryi* may be a good material which can be used for producing Lichen perfume as "tree moss concrete"; *Usnea longissima*, *U. comosa* and *Cladonia arbuscula* can be used for producing Usnic acid; and *Oropogon loxensis* is very rich in Atranorin and Virensic acid.

Key words Lichen plants; Chemical constituents; Perfume; Medicine